

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takeshi MORIKAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/062,413

EXAMINER: SEIAM

FILED: February 5, 2002

FOR: PHOTOPOLYMERIZABLE MATERIAL, PHOTOCATALYST, PHOTOCATALYTIC ARTICLE, AND METHOD FOR THE PREPARATION THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20230

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	11-223003	August 5, 1999
Japan	2000-019315	January 27, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

#5



Translation of Priority Certificate

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 5, 1999

Application Number: Patent Application  
No. Hei 11-223003  
[ST.10/C]: [JP1999-223003]

Applicant(s): KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO

March 12, 2002

Commissioner, Kozo OIKAWA  
Patent Office

Priority Certificate No. 2002-3016548

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月 5日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第223003号

[ST.10/C]:

[JP1999-223003]

出 願 人

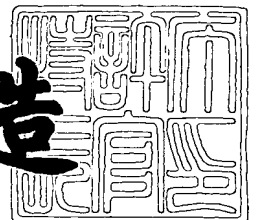
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

2002年 3月12日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3016548

【書類名】 特許願  
【整理番号】 TC1-0384  
【提出日】 平成11年 8月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B21J 21/06  
【発明の名称】 光触媒物質および光触媒  
【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株  
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 森川 健志

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株  
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 旭 良司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株  
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 大脇 健史

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株  
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 多賀 康訓

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代理人】

【識別番号】 100075258

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 研二

【電話番号】 0422-21-2340

【選任した代理人】

【識別番号】 100081503

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 敏彦

【電話番号】 0422-21-2340

【選任した代理人】

【識別番号】 100096976

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 純

【電話番号】 0422-21-2340

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001753

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光触媒物質および光触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\text{TiO}_2$  結晶に窒素を含有させた  $\text{Ti}-\text{O}-\text{N}$  構成を有し、可視光領域において光触媒作用を発現する光触媒物質。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の光触媒物質であって、

$\text{TiO}_2$  結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、または  $\text{TiO}_2$  結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、または  $\text{TiO}_2$  の結晶粒界に窒素原子をドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせにより  $\text{TiO}_2$  結晶に窒素を含有させた光触媒物質。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の光触媒物質であって、

窒素の含有量 X 原子数比 % が  $0 < X < 13$  であることを特徴とする光触媒物質。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載の光触媒物質の外部表面側に  $\text{TiO}_2$  結晶を有する光触媒。

【請求項 5】  $\text{TiO}_2$  結晶にイオウを含有させた  $\text{Ti}-\text{O}-\text{S}$  構成を有し、可視光領域において光触媒作用を発現する光触媒物質の外部表面側に  $\text{TiO}_2$  結晶を有する光触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 $\text{TiO}_2$  結晶系の光触媒物質および光触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、光触媒作用を発現する材料として、 $\text{TiO}_2$ （二酸化チタン）、 $\text{CdS}$ （硫化カドミニウム）、 $\text{WO}_3$ （三酸化タングステン）、 $\text{ZnO}$ （酸化亜鉛）等、数多くのものが知られている。これらの光触媒材料は半導体であり、光を吸収して電子と正孔を生成し、種々の化学反応や殺菌作用を呈する。ここで、現在まで、光触媒として実用化されているものは、 $\text{TiO}_2$ のみである。これは、

$\text{TiO}_2$ が、毒性、水や酸に対する安定性の観点から優れているからである。

【0003】

ところが、この $\text{TiO}_2$ 光触媒の動作光は、 $\text{TiO}_2$ のバンドギャップ ( $E_g = 3.03 \text{ eV}$ ) の値から、波長  $\lambda < 380 \text{ nm}$  の紫外線に限られている。しかし、屋内での使用や触媒活性の向上といった観点から、波長  $380 \text{ nm}$  以上の可視光照射によっても触媒活性を発現する材料の開発が強く望まれている。

【0004】

例えば、特開平9-262482号公報では、触媒活性の高いアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  に  $\text{Cr}$  (クロム),  $\text{V}$  (バナジウム) 等の金属元素をイオン注入して材料改質を行うことにより、 $\text{TiO}_2$  の光吸収端を長波長側にシフトさせ、可視光での  $\text{TiO}_2$  触媒の動作を可能にしている。なお、 $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$  等のドーピングについては、1970年代前半から数多くの報告があるが、これらの報告では可視光での動作が可能になったとはしていない。特開平9-262482号公報は、 $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$  等のドーピングの手法を特別なものとするこゝで、可視光における動作を可能としたものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このように、上記従来例では、 $\text{TiO}_2$  に金属元素をイオン注入するという手法で、 $\text{TiO}_2$  光触媒の可視光における動作を可能としている。しかし、金属イオン注入は、高価であるという問題点がある。そこで、その他の方法、すなわち溶液中合成したり、またはスパッタリングのような手法で  $\text{TiO}_2$  光触媒を合成したいという要求がある。ところが、このような方法で作製した場合には、可視光での動作が可能とならない。これは、結晶化過程においてドーパントである  $\text{Cr}$  が凝集してしまったり、あるいは  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等の酸化物を形成してしまうものと考えられている。このように、従来例においては、金属元素を用い  $\text{TiO}_2$  を可視光における動作を可能とするためには、金属元素のイオン注入という手段を採用しなければならないという問題があった。

【0006】

本発明は、新規な材料を用いることにより、コストのかかるイオン注入等の手

法を用いずに  $TiO_2$  光触媒の可視光動作を実現することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る光触媒物質は、 $TiO_2$  結晶に窒素 (N) を含有させた  $Ti-O-N$  構成を有し、可視光領域において光触媒作用を発現する。従って、可視光を動作光として、 $TiO_2$  と同様の光触媒作用を得ることができる。また、窒素は、非常に安定安全な物質であり、これを含有させても実際に使用面において、問題が生じない。また、 $Ti-O-N$  は、スパッタリングの際の雰囲気中に窒素ガスを導入したり、ターゲットに  $TiN$  を使用するなどの方法で、容易かつ安価に作製することができる。

【0008】

また、 $TiO_2$  結晶の酸素サイトの一部を窒素原子で置換すること、または  $TiO_2$  結晶の格子間に窒素原子をドーピングすること、または  $TiO_2$  の結晶粒界に窒素原子をドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせにより  $TiO_2$  結晶に窒素を含有させることが好適である。

【0009】

$Ti-O-N$  構造を作製する際に温度条件などにより、酸素サイトを窒素で置換したり、 $TiO_2$  格子間に窒素をドーピングしたりできる。いずれにおいても、可視光を動作光にすることができる。

【0010】

また、窒素の含有量 X 原子数比 % が  $0 < X < 13$  であることが好適である。窒素の含有率は、特に限定はされないが、実験によれば、0 を超え 13 % 以下が好ましい。このような範囲の窒素の含有により、上述のような好適な光触媒機能を得ることができる。

【0011】

また、これを実現するための  $Ti-O-N$  の結晶相としては、単結晶、多結晶、あるいはアモルファス + 多結晶のいずれでもよい。ただし、単結晶、多結晶の方がアモルファスより光触媒機能が大きい傾向にある。



## 【0012】

また、上述した光触媒物質の外部表面側に $\text{TiO}_2$ 結晶を有することが好適である。この構成により、内部の光触媒物質により可視光を吸収し電子および正孔を発生し、これによって表面の $\text{TiO}_2$ 結晶において光触媒作用を発現できる。そこで、従来の $\text{TiO}_2$ 光触媒と同様の機能を維持しつつ、可視光を動作光として利用できる。例えば、水の接触角を減少させ、親水性を付与するために、この構成が非常に有利である。

## 【0013】

また、本発明は、 $\text{TiO}_2$ 結晶にイオウ（S）を含有させた $\text{Ti-O-S}$ 構成を有し、可視光領域において光触媒作用を発現する光触媒物質の外部表面側に $\text{TiO}_2$ 結晶を有する。このように、イオウを含有させることによって、可視光を動作光にして光触媒作用を発現することができる。そして、表面側において従来の $\text{TiO}_2$ 光触媒と同様に光触媒作用を得ることができる。また、イオウは、スパッタの際の雰囲気中に $\text{SO}_2$ ガスを含有させるなどの方法で、 $\text{TiO}_2$ 結晶中に含有させることができる。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）について、図面に基づいて説明する。

## 【0015】

## 「実施形態1」

図1は、実施形態1の構成を示す図であり、 $\text{SiO}_2$ 基板10上に、光触媒物質である $\text{Ti-O-N}$ 膜12が形成されている。この $\text{Ti-O-N}$ 膜12は、 $\text{TiO}_2$ 結晶の格子間に窒素原子がドーピングされた構造を有している。なお、 $\text{TiO}_2$ 結晶の酸素サイトの一部が窒素原子で置換されている構造でもよく、両者が混在していてもよい。また、 $\text{Ti-O-N}$ 膜12における各元素の組成比は、例えば $\text{Ti}_{31}\text{O}_{67}\text{N}_2$ である。従って、 $\text{Ti-O-N}$ 膜12は、基本的に $\text{TiO}_2$ の結晶であり、 $\text{TiO}_2$ 膜中にNがドーピングされた構成となっている。また、 $\text{TiO}_2$ 結晶の結晶相は、ルチルでもアナターゼでもよいが、例えばアナターゼナル

チルである。

#### 【0016】

図2に、 $\text{TiO}_2$ 結晶の(a)ルチル、(b)アナターゼの結晶単位格子を示す。図において、小さな○がTi、大きな○がOを示している。このOの一部がNに置換されたり、結晶内の空間あるいは $\text{TiO}_2$ 結晶粒界にNが入り込み、 $\text{Ti-O-N}$ が構成される。

#### 【0017】

次に、このような光触媒物質の製造法の一例について説明する。この例において、 $\text{Ti-O-N}$ 膜12は、RFマグネトロンスパッタリングによって行う。

#### 【0018】

$\text{SiO}_2$ 基板10および $\text{TiO}_2$ ターゲットをRFマグネトロンスパッタリング装置の真空チャンバ内にセットする。そして、真空チャンバ内に $\text{N}_2$ ガスおよび不活性ガス(例えばArガス)を所定量導入し、( $\text{N}_2 + \text{Ar}$ )プラズマ中でスパッタリングする。これによって $\text{SiO}_2$ 基板10上に $\text{Ti-O-N}$ 膜12を堆積する。なお、基板10は、セラミックなど各種のものが利用可能である。

#### 【0019】

スパッタリング中の全ガス圧は、例えば0.52Pa、 $\text{N}_2$ 分圧は、 $0\% < \text{N}_2$ 分圧 $\leq 100\%$ の範囲で設定すればよいが、20~60%程度が好適である。さらに、スパッタリングによる $\text{Ti-O-N}$ 膜12の成膜後に熱処理(アニール)を行い、結晶化する。例えば、窒素雰囲気中で550℃、2時間程度熱処理することで、結晶化させることができる。すなわち、単に成膜しただけでは、アモルファス中に多結晶が混在するような構造であるが、熱処理を行うことで多結晶化、単結晶化を図ることができる。なお、 $\text{SiO}_2$ 基板10を加熱しながら、 $\text{Ti-O-N}$ 膜12を形成することで、成膜後の熱処理を省略することもできる。

#### 【0020】

さらに、 $\text{Ti-O-N}$ 膜の窒素原子数比%は、 $\text{N}_2$ 分圧20%による成膜では熱処理前6.6%、熱処理後1.4%、窒素分圧100%の成膜では熱処理前12.7%、熱処理後0.5%であった。また、 $\text{N}_2$ 分圧40%、60%における

成膜では、熱処理後のTi-O-N膜中の窒素原子数比%がそれぞれ1.4%、1.5%であった。

【0021】

そして、これらのTi-O-N膜のすべてにおいて、光触媒機能が発現した。従って、Ti-O-N膜の窒素含有量は、その原子数比%をX%とした場合、 $0 < X < 13$ とすることが好適であることがわかった。なお、Ti-O-N膜の光触媒機能としては、熱処理後のものが優れており、熱処理後の窒素濃度としては、数%以下、特に2%以下が好ましい。

【0022】

また、上述の説明では、TiO<sub>2</sub>ターゲットを用い、N<sub>2</sub>を含むArガスのプラズマ中でTi-O-N膜12を成膜したが、TiN（窒化チタン）ターゲット+O<sub>2</sub>を含むガスのプラズマ中で成膜してもよい。さらに、ターゲットにTiO<sub>2</sub>+TiNを用いることもできる。

【0023】

さらに、Tiインゴット+(N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)ガス中における真空蒸着によって、Ti-O-N膜12を成膜することもできる。

【0024】

また、上述の説明では、光触媒物質としてのTi-O-Nを薄膜形状としたが、薄膜のみではなく、微粒子Ti-O-Nをベースにそれを塗布用のバインダ材料に混合させたもの等にも適用される。

【0025】

なお、Ti-O-Nは、上述の製造法をベースとし、各種微粒子作製法、ゾル・ゲル法、化学反応法などにより作製することが可能である。

【0026】

このようにして得られたTi-O-N光触媒物質は、可視光の入射により、光触媒機能を発揮する。すなわち、Ti-O-N光触媒物質は、紫外光のみならず可視光のみの照射によっても、光触媒機能を発現し、親水性の向上（水の接触角の減少）や、有機物分解能が得られる。従って、Ti-O-Nは、単に可視光を動作光にできるだけでなく、その結果として紫外-可視域にわたる光照射による

光触媒機能を著しく向上させることができる。特に、有機物分解機能においては  $\text{TiO}_2$  光触媒よりも著しく優れている。

【0027】

「実施形態 2」

図 3 に、実施形態 2 の構成を示す。図 3 (a) において、 $\text{SiO}_2$  基板 10 上に  $\text{Ti-O-N}$  膜 12 形成し、その上に  $\text{TiO}_2$  膜 14 を形成している。なお、図 2 においては、二層の積層構造としているが、熱処理などの過程で両者の境界は明確ではなくなり、表面に向けて N が徐々に減少していく構成となる。すなわち、表面に近いほど N 原子量が少なく、かつ最表面では  $\text{TiO}_2$  が露出した傾斜組成の  $\text{TiO}_2/\text{Ti-O-N}$  膜が形成される。なお、 $\text{Ti-O-N}$  膜と、 $\text{TiO}_2$  膜の界面をシャープなものに維持してもよい。

【0028】

また、傾斜組成は、 $\text{Ti-O-N}$  膜および  $\text{TiO}_2$  膜の積層形成後の熱処理に限らず、雰囲気中のガス組成を膜の堆積状態に応じて変更してもよい。すなわち、雰囲気中の  $\text{N}_2$  分圧を徐々に減少することで、表面側を  $\text{TiO}_2$  にすることができる。

【0029】

このような構成により、基板 10 に近い  $\text{Ti-O-N}$  領域 ( $\text{Ti-O-N}$  膜 12) で可視光を吸収し、電子と正孔が生成される。これらは膜表面の  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  膜 14) に供給される。そこで、表面においては、 $\text{TiO}_2$  膜 14 として光触媒作用を発現する。

【0030】

これによって、従来例と同様の  $\text{TiO}_2$  膜において、可視光を動作光とした光触媒作用を得ることができる。上述のように、 $\text{Ti-O-N}$  膜と  $\text{TiO}_2$  膜の親水性 (接触角  $\theta$ ) を比較すると、 $\text{TiO}_2$  膜の方が勝っているため、可視光を動作光として、 $\text{TiO}_2$  膜による親水性の向上がはかれる。すなわち、本実施形態では、可視光のみの照射により親水性を発現し、かつその性能の保持時間を  $\text{TiO}_2$  膜より向上させることができることになる。

## 【0031】

なお、傾斜組成の $\text{TiO}_2/\text{Ti-O-N}$ 光触媒は、図3(b)に示すように、内部に $\text{Ti-O-N}$ 部分22、外側に $\text{TiO}_2$ 部分24を有する粒子状とすることも好適である。このような粒子状の光触媒は、塗料用のバインダー中に混入させておき、塗料のようにして利用することが好適である。

## 【0032】

## 「実施形態3」

本実施形態3は、実施例の $\text{Ti-O-N}$ 膜に代え $\text{Ti-O-S}$ 膜を採用した傾斜組成の $\text{TiO}_2/\text{Ti-O-S}$ 膜であり、NをSに置き換えれば、基本的な作成方法は、実施形態2と同様である。

## 【0033】

すなわち、ターゲットとして、 $\text{Ti}$ 、 $\text{TiO}_2$ あるいは $\text{TiS}$ （硫化チタン）を用い、 $\text{SO}_2 + \text{O}_2 +$ 不活性ガス（例えば $\text{Ar}$ ）中でスパッタリングして、 $\text{Ti-O-S}$ 膜を形成する。その後、 $\text{TiO}_2$ 膜を成膜し、熱処理（例えば $550^\circ\text{C}$ 、2時間）して作製する。なお、その他の製造方法で、傾斜組成の $\text{TiO}_2/\text{Ti-O-S}$ 膜を形成してもよい。また、粒子状にすることもできる。

## 【0034】

$\text{Ti-O-S}$ は、 $\text{Ti-O-N}$ と同様に、可視光を吸収し、電子と正孔を発生する半導体であり、可視光を動作光として光触媒機能を発現する。そこで、傾斜組成 $\text{TiO}_2/\text{Ti-O-S}$ とした本実施形態の光触媒は、実施形態2と同様に、可視光を動作光として $\text{TiO}_2$ 膜と同様の光触媒機能を発現する。

## 【0035】

## 【実施例】

## 「実施例1」

この実施例1は、上記実施形態1に対応する $\text{Ti-O-N}$ 膜である。RFマグネトロンスパッタリング装置を使用して、 $\text{TiO}_2$ ターゲットを( $\text{N}_2 + \text{Ar}$ )プラズマ中でスパッタすることにより $\text{Ti-O-N}$ 膜を基板上に形成した。基板は $\text{SiO}_2$ とした。スパッタリング中の全ガス圧は $0.52\text{Pa}$ とし、 $\text{N}_2$ 分圧を $0\% \sim 100\%$ の間で変更した。堆積速度は $3 \sim 8\text{nm/min}$ であった。成膜後

に、窒素雰囲気中で  $550^{\circ}\text{C}$  で 2 時間熱処理し、 $\text{Ti-O-N}$  膜を結晶化させた。 $\text{Ti-O-N}$  膜中の結晶相はアナターゼ+ルチルであり、 $\text{TiN}$  は観察されなかった。また、 $40\% \text{N}_2 + \text{Ar}$  中でスパッタした膜の熱処理後の組成比を XPS (X 線電子分光法) で分析したところ、 $\text{Ti}_{31}\text{O}_{67}\text{N}_2$  であった。なお、より高温の熱処理などによって、酸素サイトを窒素で置換した構造を得ることができる。

## 【0036】

この  $\text{Ti-O-N}$  膜の光学特性を調べるために、吸光度の波長依存性を計測した。その結果を図 4 に示す。同じ粒径  $D \sim 150 \text{ \AA}$  の  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti-O}$ ) 膜と  $\text{Ti-O-N}$  膜を比較したところ、 $\text{Ti-O-N}$  膜は、 $\text{Ti-O}$  より長波長の光を吸収できることがわかる。すなわち、波長  $400 \text{ nm}$  程度の光もかなり吸収する。このことから、 $\text{Ti-O-N}$  膜は、可視光を吸収して電子と正孔を生成する半導体材料であると推定される。

## 【0037】

この  $\text{Ti-O-N}$  膜の可視光照射のみによる光触媒活性を調べるために、表面における水の接触角  $\theta$  の光照射依存性を測定した。

## 【0038】

図 5 に、 $\text{N}_2$  分圧を  $0\% \sim 100\%$  の間で変化させて作製し、 $550^{\circ}\text{C}$  で熱処理した  $\text{Ti-O-N}$  膜に対し、Xe ランプを 1 時間照射したときの膜表面の水の接触角  $\theta$  を示す (図におけるシンボルは口である)。純粋な  $\text{TiO}_2$  ( $\text{N}_2$  分圧  $0\%$ ) の場合には、波長  $200 \text{ nm}$  以上の紫外線による光触媒作用によって、接触角  $\theta < 10^{\circ}$  の親水性が発現する。一方、 $\text{N}_2$  を存在させて作製した  $\text{Ti-O-N}$  膜の  $\theta$  は、 $\text{N}$  の影響によりスパッタ時の  $\text{N}_2$  分圧の増大とともに大きくなっている。これらの  $\theta$  値は、それぞれの組成の  $\text{Ti-O-N}$  膜の持つ本質的な最適な  $\theta$  の値である。

## 【0039】

一方、これら  $\text{Ti-O-N}$  膜に対し、可視光成分のみ (波長  $> 400 \text{ nm}$ ) を 1 時間照射したときの特性を図におけるシンボルは  $\bigcirc$  で示す。ここでは、照射光のうち  $400 \text{ nm}$  以下の紫外線領域を光学フィルタによりカットした。これより

、 $N_2$ 分圧20-60%中で作製した膜の特性は、可視光照射のみによっても、ほぼ最適値にまで低下している。一方、純粋な $TiO_2$ 膜では、可視光のみの照射では、 $\theta$ がかなり大きくなっている。 $Ti-O-N$ 膜は可視光照射で光触媒作用が生じる材料であることがわかる。

## 【0040】

## 「実施例2」

実施例1では、 $Ti-O-N$ 膜表面の接触角が可視光のみの照射により小さくなることから、可視光のみの照射でも動作する光触媒であることを明らかにした。しかし、この膜の接触角 $\theta$ を、ミラー、窓等の親水性を利用した応用の観点に着目し、接触角の絶対値のみを比較すると、本発明の $Ti-O-N$ 膜は $TiO_2$ 膜より劣る。そこで、この具体例2では、上記実施形態2に対応する $Ti-O-N$ 膜と $TiO_2$ 膜の積層型の膜構成を有する光触媒を作製した。

## 【0041】

実施例2の構成は、図3(a)に示すとおりであり、 $SiO_2$ 基板上10に、 $Ti-O-N$ 膜12を2200Å、 $TiO_2$ 膜14を1000Åの順で堆積し、酸素雰囲気中で550℃、90分の熱処理を行って形成した。このプロセスにより、膜の表面に近いほどN原子量が少なく、かつ最表面では $TiO_2$ が露出した傾斜組成の $TiO_2/Ti-O-N$ 膜が形成される。

## 【0042】

図6に、水の接触角 $\theta$ の測定例を示す。400nm以上の可視光域照射では、 $TiO_2$ 膜における接触角の低下は見られない。一方、傾斜組成の $TiO_2/Ti-O-N$ 膜の場合には、400nm以上の可視光の照射によっても接触角が低下し、 $TiO_2$ 膜の接触角 $\theta$ よりも小さな値となる。また、この効果は長時間維持される。すなわち、Xeランプ照射で一旦 $TiO_2$ 膜と同等の小さな接触角 $\theta$ を示した後は、蛍光灯下の机上で7日放置した場合にも、蛍光灯の可視光成分により光触媒作用が維持される。このため、 $TiO_2$ 膜のような接触角の大きな劣化はみられない。

## 【0043】

なお、本実施例2は、総膜厚が1600Åおよび2500Åの場合にも同等な

特性を有することを確認しており、また傾斜組成ではなくシャープな界面を形成した場合においても同様な効果を示す。

#### 【0044】

また、本実施例2は、紫外および可視光を吸収するため、親水性の発現のみでなく、 $\text{TiO}_2$ と同様に、殺菌や、ダイオキシン、窒素酸化物などの有害物質の分解などの機能も有している。そして、これら機能も、 $\text{TiO}_2$ 膜よりも高効率に実現する。

#### 【0045】

##### 「実施例3」

この実施例3では、前記実施例1、2の膜の表面における有機物の分解性能の比較例を示す。図7に、各触媒膜の表面に塗布した有機物の、光照射による分解量を示す。比較のため、ゾル・ゲル法により作製された、同等の膜厚の $\text{TiO}_2$ 光触媒膜の市販品の結果もあわせて示す。光源は、Xeランプであり、照射波長域はシャープカットフィルタで調節し、さらに試料の温度上昇を防ぐために熱線吸収フィルタを用いた。照射光量は、紫外光域のみの値で約 $13\text{ mW}/\text{cm}^2$ である。

#### 【0046】

波長 $\lambda > 400\text{ nm}$ の可視光のみを照射した場合、実施例1、2の $\text{Ti-O-N}$ 膜の有機物分解性能が優れており、とくに傾斜組成膜の性能は、 $\text{TiO}_2$ 膜の4倍であり、著しく優れていることがわかる。さらには、 $\lambda > 200\text{ nm}$ の紫外光-可視光照射では、実施例1の $\text{Ti-O-N}$ 膜の有機物分解性能は、 $\text{TiO}_2$ 膜に比べて非常に大きい。 $\text{N}_2$ 分圧40%で作製した $\text{Ti-O-N}$ 膜の有機物分解性能は、 $\text{TiO}_2$ 膜( $\text{N}_2$ 分圧0%)のそれに比べ、4倍以上になっている。これより、本発明の $\text{Ti-O-N}$ 膜は、光触媒作用のうちの有機物分解性能について、非常に優れた能力を有していることがわかる。

#### 【0047】

さらに、40% $\text{N}_2$ -Ar中で作製した膜では、夏の晴天時と同等の $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ 照射においても、市販品 $\text{TiO}_2$ 膜と比較して $\lambda > 400\text{ nm}$ の可視光照射において4倍、 $\lambda > 200\text{ nm}$ の光照射において8倍の分解性能を有するという



結果を得ている。

【0048】

【発明の効果】

以上説明したように、 $Ti-O-N$ や $Ti-O-S$ は、スパッタリングの際の雰囲気窒素ガスや亜硫酸ガスを導入することなどの方法で、容易かつ安価に作製することができる。そして、これによって、可視光を動作光とした光触媒機能を発現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施形態1の構成を示す図である。

【図2】  $TiO_2$ 結晶相を示す図である。

【図3】 実施形態2の構成を示す図である。

【図4】 光触媒の吸光度の波長依存性を示す図である。

【図5】 膜表面での水の接触角を示す図である。

【図6】 積層型光触媒の特性を示す図である。

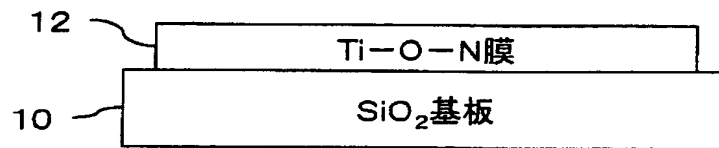
【図7】 光触媒上の有機物の分解性能の比較を示す図である。

【符号の説明】

10  $SiO_2$ 基板、12  $Ti-O-N$ 膜、14  $TiO_2$ 膜。

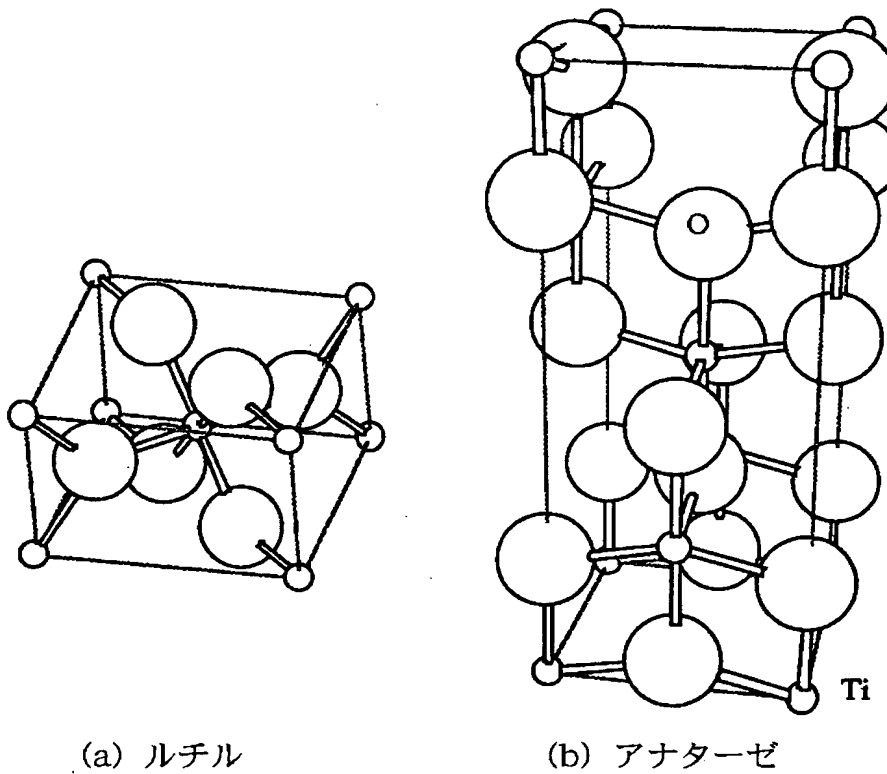
【書類名】 図面

【図 1】



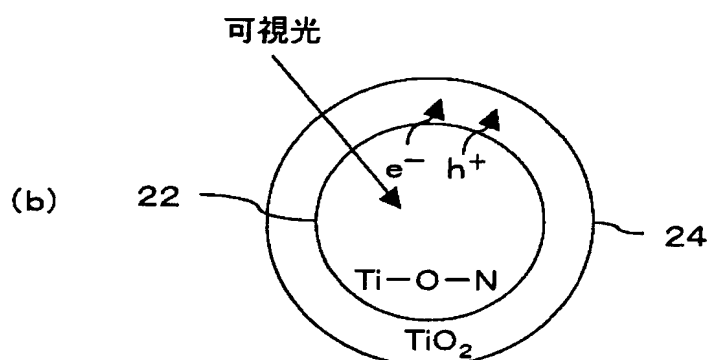
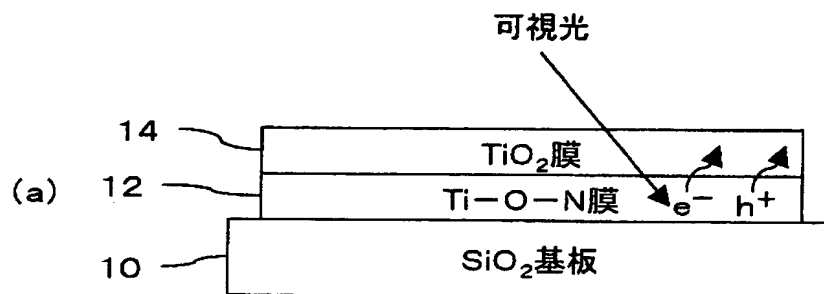
実施形態1の構成

【図 2】



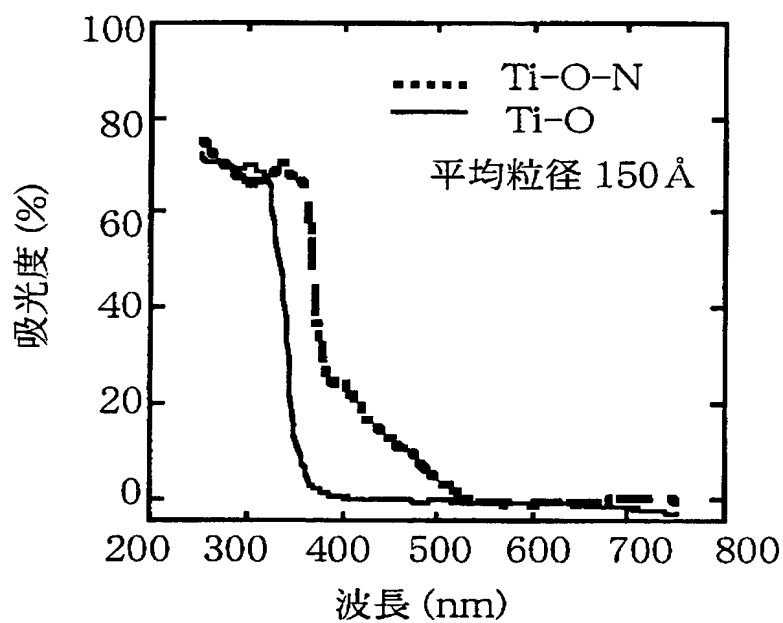
TiO<sub>2</sub>の結晶格子

【図 3】



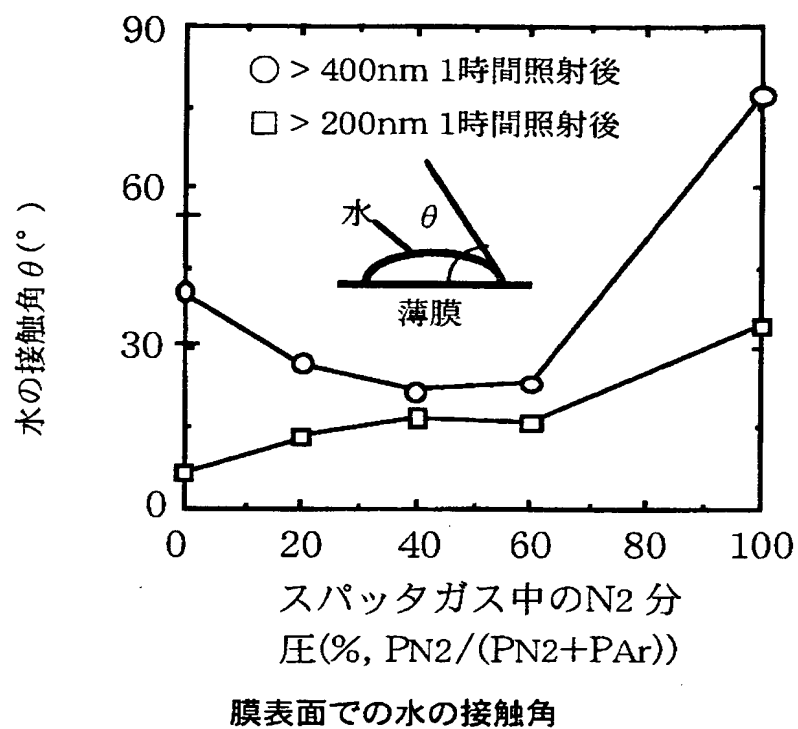
実施形態2の構成

【図 4】

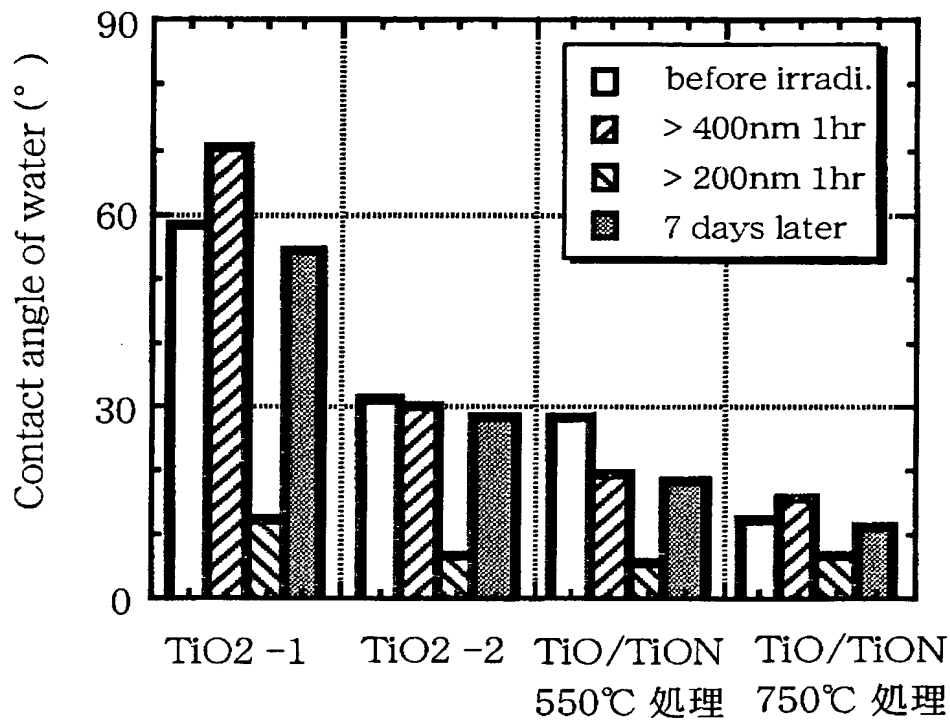


光触媒の吸光度の波長依存性

【図 5】

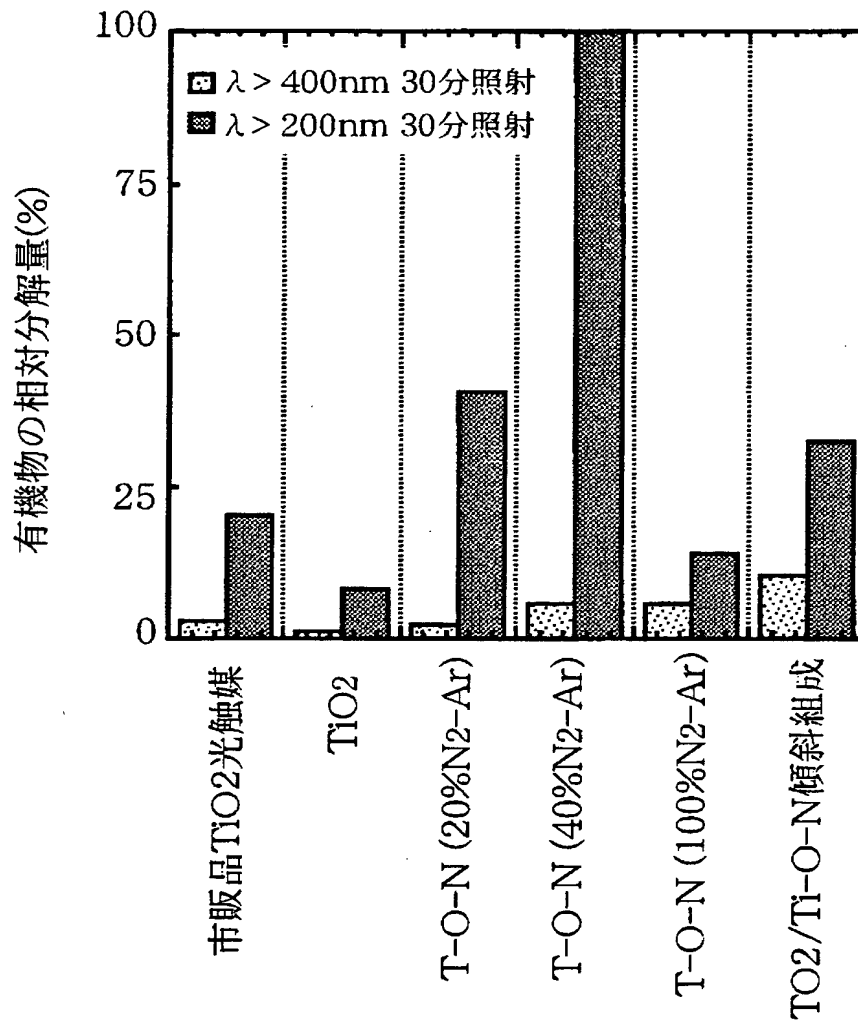


【図 6】



積層型光触媒の特性

【図 7】



光触媒上での有機物の分解性能の比較

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡単な方法で、可視光を動作光とする光触媒を得る。

【解決手段】  $\text{SiO}_2$ 基板 10 上に、スパッタリングにより、 $\text{Ti-O-N}$ 膜 12 を形成する。例えば、 $\text{TiO}_2$ ターゲットとして、雰囲気窒素ガスを導入する。また、スパッタ後熱処理によって、結晶化を行う。このようにして得た  $\text{TiO}_2$ 結晶を基本として、窒素を含有する  $\text{Ti-O-N}$ 膜は、可視光を動作光として良好な光触媒作用を発現する。また、 $\text{Ti-O-N}$ 膜の上にさらに  $\text{TiO}_2$ 膜を積層することも好適である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
氏 名 株式会社豊田中央研究所